

2 May 29, 1987

PATENT BUREAU OF JAPAN (JP)  
OFFICIAL PATENT REPORT (A)Patent Application  
Publication Number: Sho 62-117620

Publication Date: May 29, 1987

Number of Claims: 1

Total Number of Pages: 5

Request for Examination: None

Int. Cl. 4  
B 01 D 53/36  
B 01 J 38/10I.D.  
101Inter-Office Number  
Z-8516-4D  
7158-4GTitle of Invention: A Method for Removing Nitrogen Oxides in  
Gasoline Engine Exhaust Gas

Patent Application Number: Sho 60-257734

Patent Application Date: November 19, 1985

Inventor: Tomohisa Ohata  
2-7-1 Kitahirano  
Himeji-shiKoichi Saito  
782-18 Yashirofujitoshi-cho  
Himeji-shiAkira Inoue  
59-1 Ikaganishimachi  
Hirakata-shiApplicant: Nippon Shokubai Kagaku Kogyo, Ltd.  
1 Koraihashi 5-chome  
Higashi-ku, Osaka-shi

Agent: Takeo Yamaguchi

## Description

### 1. Title of Invention:

A Method for Removing Nitrogen Oxides in Gasoline Engine Exhaust Gas

### 2. Claims

(1) A method for removing nitrogen oxides in gasoline engine exhaust gas characterized by 1) oxidation absorption of nitrogen oxides in the exhaust gas accomplished by contacting a catalyst in the presence of oxygen for removing nitrogen oxide, and 2) regeneration of the oxidation absorption capability of the catalyst achieved by stopping the exhaust gas supply to the catalyst and processing the catalyst by contacting a gaseous reducer when the efficiency of nitrogen oxide absorption by the catalyst decreases.

(2) The method described in Claim (1) characterized by (using) a catalyst made of a metal oxide or a composite oxide containing at least one element selected from a group consisting of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, silver, zinc, chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium, tantalum, cerium, lanthanum, titanium, zirconium, aluminum, silicon, tin, lead, phosphorus, alkali earth metals consisting of magnesium, calcium, barium, and strontium, alkali metals consisting of lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium, and noble metals consisting of ruthenium, rhodium, palladium, platinum, osmium, and iridium.

### 3. Explanation of The Invention

[Industrial Application Areas]

This invention concerns a method for removing nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$  hereafter) contained in exhaust gas from internal combustion engines, such as gasoline engines, operated in a lean-burn state.

A gasoline-engine vehicle engine system operated in a lean-burn state consumes a small amount of fuel, and the fuel economy of the engine is good. However, removal of nitrogen oxides has been considered difficult because of the excess amount of oxygen existing in the exhaust gas.

This invention was devised to solve this problem, and is related to a method for removing  $\text{NO}_x$  in oxygen-containing exhaust gas from gasoline engines, etc.

[Conventional Technology]

Adsorption, absorption, and catalytic reduction methods are the known methods for removing  $\text{NO}_x$  from exhaust gas. Among these methods, the catalytic reduction method is currently the most popular denitration technology because the volume of exhaust gas processing is large, waste water treatment is not necessary, and it is technically and economically most advantageous.

The catalytic reduction method is classified into a non-selective catalytic reduction method using hydrocarbons (such as methane, LPG, gasoline, light oil, and kerosene), hydrogen, or carbon monoxide as the reducer, and a selective catalytic reduction method using ammonia as the reducer.

In the former case,  $\text{NO}_x$  must be reduced by adding a sufficient amount of reducers to the oxygen-containing exhaust gas to react with the oxygen. In the latter case,  $\text{NO}_x$  is selectively removed even from exhaust gas containing high-concentration oxygen.

The former non-selective catalytic reduction method is primarily used for removing  $\text{NO}_x$  in automobile exhaust gases in a reducing atmosphere containing almost no oxygen. The latter selective catalytic reduction method is used for removing  $\text{NO}_x$  from exhaust

gases discharged from fixed combustion equipment in thermal power plants and various types of factories.

**[Problems This Invention Intends to Solve]**

However, the catalytic reduction methods, which are the most popular denitration technology at present, still have some problems.

The non-selective catalytic reduction method is economically disadvantageous because a large amount of reducer is needed when the oxygen concentration in the exhaust gas is high. With regard to the selective catalytic reduction method using ammonia, supplying ammonia to moving  $\text{NO}_x$  sources, such as automobiles, is difficult. There are also the problems of decreasing catalyst activity and secondary pollution caused by discharging unreacted ammonia for fixed sources of  $\text{NO}_x$ . Many problems still need to be solved with the catalytic reduction methods, which are the most popular denitration technology at present.

The absorption method and the adsorption method are major denitration technologies other than the catalytic reduction method.

The absorption method is classified into both an oxidation absorption method, in which  $\text{NO}_x$  is oxidized and absorbed, and a reduction absorption method, in which  $\text{NO}_x$  is absorbed and reduced. The oxidation absorption method includes an absorbing method using an alkaline aqueous solution made of an oxidizing agent, such as sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, sodium bichromate, and potassium permanganate, an absorbing method using an alkaline aqueous solution after oxidation with ozone or by contact oxidation, and a collection method in an ammonium nitrate form created by reaction with ammonia after oxidation by electron beam irradiation. The reduction absorption

method includes a method to reduce  $\text{NO}_x$  to nitrogen by contacting an aqueous solution containing a reducer, such as sodium sulfite, sodium thiosulfate, and sodium sulfide, and a method to absorb  $\text{NO}_x$  with an iron complex salt, reduce with coexisting sulfur dioxide, and then absorb with an alkaline aqueous solution. The efficiency of these absorption methods is low when the gas volume is large because the  $\text{NO}_x$  concentration is dilute. Therefore, the unit is large. It is not economical because the oxidizers and reducers are expensive. Waste water processing of the aqueous solution used for absorption or handling of the ammonium nitrate byproduct must be considered. The large size of the unit is a problem when the amount of exhaust gas is small or for moving sources.

The adsorption method uses synthetic zeolite, activated carbon, or an ion-exchange resin as an adsorber to remove  $\text{NO}_x$  by adsorption. However, absorption efficiency, which is strongly influenced by coexisting gases such as sulfur compounds or water vapor, due to the adsorption capacity limitation, decreases in a short operation time. The adsorber must be exchanged, or adsorbed substances must be released by heating, etc., and the released gas must be processed. Generally, the processing capacity is low and the unit size is large. This method has not been adopted for practical use because of these problems.

Each of these methods has various problems.

As described above, there has not been any appropriate method for removing  $\text{NO}_x$  in oxygen-containing exhaust gas from gasoline engines, etc., operated in a lean-burn state. This invention provides a practical, new denitration method in view of the problems described above.

**[Means to Solve The Problems]**

This invention provides a method for removing  $\text{NO}_x$  from  $\text{NO}_x$  containing gas characterized by oxidation absorption of  $\text{NO}_x$  in exhaust gas by contacting a catalyst in the presence of oxygen for removing  $\text{NO}_x$  and regeneration of the oxidation absorption capability of the catalyst achieved by stopping the exhaust gas supply to the catalyst and processing the catalyst by contacting a gaseous reducer when the efficiency of  $\text{NO}_x$  absorption by the catalyst has decreased. When  $\text{NO}_x$  in exhaust gas is adsorbed by using conventional gas adsorbers, the adsorption mechanism is simple physical adsorption, and there is a limit to the  $\text{NO}_x$  concentration in the residual gas due to the adsorption equilibrium. The adsorption capacity is strongly influenced by environmental conditions, such as temperature, humidity, and coexisting gases. One disadvantage is that a large unit is needed because the  $\text{NO}_x$  absorption capacity easily decreases.

The primary characteristic of this invention is that  $\text{NO}_x$  in exhaust gas is oxidized and absorbed by a catalyst in the presence of oxygen. Because of the oxidation absorption of  $\text{NO}_x$  by a catalyst, the adsorption capacity of  $\text{NO}_x$  is relatively immune to environmental conditions and very dilute  $\text{NO}_x$  can be removed by absorption. Therefore, exhaust gas can be treated by a smaller unit in comparison with the methods using conventional gas adsorbers. Hence, this method is economical.

The absorption mechanism of  $\text{NO}_x$  is apparently not a simple physical adsorption and is a certain kind of chemical adsorption with strong adsorption potential given by the catalyst.

The second characteristic of this invention is regeneration of a catalyst with decreased removal efficiency using a gaseous reducer, such as hydrogen.

The method of reducing  $\text{NO}_x$  using a reducer, such as hydrogen, is well known as a non-selective catalyst reduction method. According to this method,  $\text{NO}_x$  is reduced by adding a sufficient amount of reducer to react with oxygen when a large amount of oxygen exists in the exhaust gas. The consumption of a large amount of reducer is not economical. Therefore, the non-selective catalytic reduction method has been adopted only when there is no coexisting oxygen or after the oxygen concentration is decreased to the extent possible.

According to the method of this invention, consumption of the reducer is limited to the amount needed for reducing and removing  $\text{NO}_x$  absorbed by the catalyst. This amount is very small, therefore, this method is very economical. This method may be considered a selective catalytic reduction method because consumption of the reducer is the same as in the selective reduction methods.

This invention is explained in detail below. One practical application example is shown in Fig. 1.

Exhaust gas discharged from the manifold is introduced to the oxidation catalyst, where carbon monoxide is converted to carbon dioxide and various hydrocarbons are converted to carbon dioxide and water. Catalyst A and catalyst B are arranged in parallel to oxidize and absorb nitrogen oxides. Exhaust gas is delivered to either catalyst A or catalyst B by a switch valve.

The exhaust gas is guided to one catalyst layer for a set period of time, then guided to the other catalyst by the switch valve. The catalyst layer not receiving exhaust gas is regenerated by hydrogen introduced from a hydrogen generator.

The catalyst used in this invention is made of a metal oxide or a composite oxide containing at least one element selected from a group consisting of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, silver, zinc, chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium, tantalum, cerium, lanthanum, titanium, zirconium, aluminum, silicon, tin, lead, phosphorus, alkali earth metals such as magnesium, calcium, barium, and strontium, alkali metals such as lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium, and noble metals such as ruthenium, rhodium, palladium, platinum, osmium, and iridium.

The catalyst shape may be pellet, pipe, plate, grid, ribbon, corrugated plate, or doughnut shape, or any other shape. Catalysts can be made by coating a catalytic component on a grid-like cordierite, mullite, or alumina carrier, or a net- or plate-shape metal substrate.

There is no specific limitation to the physical properties of the catalyst; one with a large BET specific surface area is recommended.

The exhaust gas concentrations treated by the method of this invention are 0.01 to 6,000 ppm nitrogen oxides (NO equivalent), 0 to 2,500 ppm sulfur oxides (SO<sub>2</sub> equivalent), 0.1 to 21 vol.% oxygen, 1 to 15 vol.% carbon dioxide, and 1 to 15 vol.% water vapor. Ordinary exhaust gases from boilers, automobiles, and home heating units are in this range. The gas composition, however, is not specified. The processing temperature range is 150 to 800°C; the 200 to 700°C range is preferred. The space velocity range is 1,000 to 300,000 Hr<sup>-1</sup>; the 2,000 to 100,000 Hr<sup>-1</sup> range is preferred. There is no particular limit to the processing capacity, but the 0.01 to 10 kg/cm<sup>2</sup> range is preferred. The processing time is related to the NO<sub>x</sub> concentration in the exhaust gas; there is no particular limit.



The processing conditions for using the reducer vary depending on the type and nature of the exhaust gas. The types of reducers to be used are ordinary reducers, such as hydrogen, ammonia, carbon monoxide, and methane. Hydrogen is preferable in view of handling and secondary pollution problems. Hydrogen can be generated easily by electrolysis of water (steam reform of methanol), etc.

There is no particular limit to the reducer concentration. It may be used by diluting with an inert gas, such as nitrogen. The reducing temperature is 150 to 800°C; the 200 to 700°C range is preferred. The space velocity is related to the reducer concentration; the 10 to 100,000 Hr<sup>-1</sup> range is preferred. There is no particular limit to the processing time; the preferred range is one minute to one hour.

This invention is explained in more detail using an application example. This invention, however, is not limited to this example.

#### Application Example 1

A catalyst was made by coating 510 g of LaFeO<sub>3</sub> as the catalytic material on a cordiente honeycomb (6.68 inch x 3.18 inch)  $\phi$  x 5.65 inch L, 400 cells/square inch) made by Nippon Gaishi.

Two identical catalysts were made and installed in parallel in the exhaust line of a gasoline engine. The exhaust gas flowed alternately in 10-minute intervals.

H<sub>2</sub> gas obtained by electrolysis of water was supplied from the H<sub>2</sub> reservoir to the catalysts not flowing gas at a rate of 3 l/min to remove the oxidized and adhered NO<sub>x</sub> by reduction. The NO<sub>x</sub> concentration in the discharged exhaust gas was measured using a

chemical luminescence type analyzer. The  $\text{NO}_x$  removal efficiency was calculated from the  $\text{NO}_x$  concentration in the inlet gas and the  $\text{NO}_x$  concentration in the outlet gas.

The gasoline engine used in the experiment, the driving condition, and the exhaust gas condition were as follows.

Engine used: Displacement 2000 cc

4 cycle, EFI specification

Driving condition : 2500 rpm x 200 mmHg constant speed.

Catalyst inlet temperature : 400°C

Inlet gas concentration :  $\text{NO}_x = 700$  ppm

Air-fuel ratio :  $A/F = 19.0$

The 10-minute average of the  $\text{NO}_x$  concentration in the exhaust gas was 100 ppm. Therefore, the NO purification rate was approximately 86%.

#### [Effect of The Invention]

As explained above, the nitrogen oxide removal method of this invention has the following characteristics.

- (1) Nitrogen oxides could not be purified by conventional exhaust gas purification systems in an excess oxygen state, but nitrogen oxides can be processed by the method of this invention.  
Carbon monoxide and hydrocarbons can be removed by a combination with an oxidation catalyst. Thus, the exhaust gas regulations for automobiles can be met.
- (2) The processing unit needs not be large, thus, is economical.

- (3) A small amount of nitrogen oxide reducer is needed. Hence, it is economical.
- (4) Secondary processing is not necessary because byproducts and waste water are not generated.

#### 4. Explanation of The Figure

Figure 1 is a block diagram showing an application example of this invention.

C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> in the figure are gas flow switch valves.

Applicant

Nippon Shokubai Kogyo, Ltd.

Agent

Takeo Yamaguchi

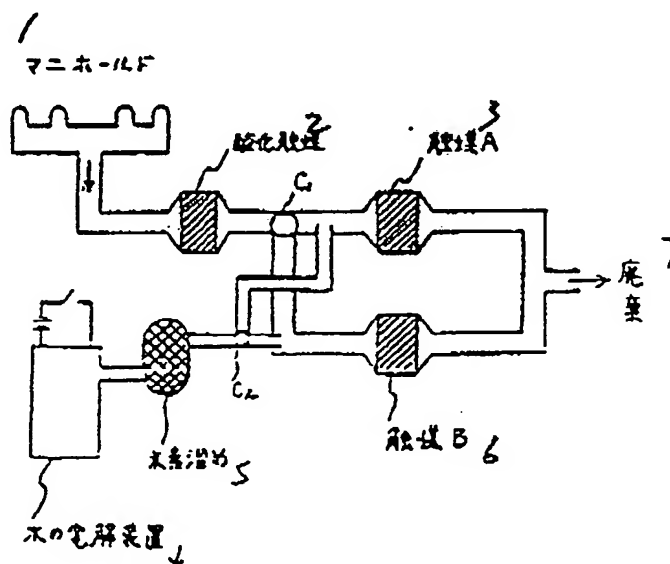


Fig. 1

- 1... Manifold; 2... Oxidation catalyst; 3... Catalyst A; 4... Electrolysis of water;  
 5... Hydrogen reservoir; 6... Catalyst B; 7... Discharge

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-117620

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>B 01 D 53/36  
B 01 J 38/10

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

Z-8516-4D  
7158-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を除去する方法

⑰ 特 願 昭60-257734

⑱ 出 願 昭60(1985)11月19日

⑲ 発 明 者 大 幡 知 久 姫路市北平野2-7-1  
⑲ 発 明 者 斉 藤 皓 一 姫路市八代富士才町782-18  
⑲ 発 明 者 井 上 明 枚方市伊加賀西町59-1  
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
会社  
⑲ 代 理 人 山 口 剛 男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を  
除去する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を、  
酸素存在下、触媒と接触せしめることにより、触  
媒に酸化吸収せしめ、該排ガスより窒素酸化物を  
除去し、触媒の窒素酸化物吸収効率が低下した時  
点で排ガスの触媒上通過をとめ、気体状の還元剤  
を用いて触媒に蓄積された窒素酸化物を還元除去  
することにより、触媒の酸化吸収能を再生させる  
ことを特徴とするガソリンエンジン排ガス中の窒  
素酸化物を除去する方法。

(2) 当該触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニ  
ッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タ  
ングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セ  
リウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アル  
ミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、カ  
ルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリ

ウムよりなるアルカリ土類金属、リチウム、ナト  
リウム、カリウム、ルビジウム、セシウムよりな  
るアルカリ金属および白金、パラジウム、ロジウ  
ム、ルテニウムよりなる貴金属の群から選ばれた  
少なくとも1種の元素の金属、酸化物または複合  
酸化物から成ることを特徴とする特許請求の範囲  
(1) 記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、燃料希薄状態で運転されるガソリン  
エンジンなどの内燃機関からの排ガス中の窒素酸  
化物(以下NOxとする。)を除去する方法に関  
する。

ガソリンエンジン車において、燃料希薄状態で  
運転されるエンジンシステムは燃料消費量が少な  
く燃料効率の良いエンジンである。しかし、排ガ  
ス中に酸素が過剰に存在するために窒素酸化物の  
除去は困難とされていた。

本発明は、これに 대응するものであり、ガソリン  
エンジン等から排出される酸素含有排ガス中の

NO<sub>x</sub>を除去する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

排ガス中のNO<sub>x</sub>除去法としては、大別して吸着法、吸収法及び接触還元法などがあるが、接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ廃水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利であるため現在の脱硝技術の主流をなしている。

接触還元法には還元剤としてメタン、LPG、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素、水素あるいは一酸化炭素を用いる非選択的接触還元法と、還元剤としてアンモニアを用いる選択的接触還元法とがある。

前者の場合、酸素を含む排ガスには酸素と反応するに十分な還元剤を投入し、NO<sub>x</sub>を還元するのに対して後者の場合、高濃度の酸素を含む排ガスでもNO<sub>x</sub>を選択的に除去できる。

前者の非選択的接触還元法は内燃機関、主として自動車排ガスのNO<sub>x</sub>除去に酸素がほとんどない還元雰囲気下で用いられており、また、後者の選択的接触還元法は、火力発電所などをはじめ各

種工場の固定燃焼装置から排出される排ガスのNO<sub>x</sub>除去に用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

現在、主流をなしている脱硝技術、すなわち、接触還元法にも問題点がないわけでもない。

非選択的接触還元法について言えば、排ガス中の酸素濃度が高い場合、大量の還元剤を必要とするため、経済的に問題になるし、アンモニアを用いる選択的接触還元法について言えば、自動車等のNO<sub>x</sub>の移動発生源に対してはアンモニアを供給させることが難しく、又、NO<sub>x</sub>の固定発生源に対しても触媒の活性低下とともに未反応のアンモニアが排出されるという2次公害の問題があり、現在、脱硝技術の主流をなしている接触還元法にも種々の解決すべき問題点が残されている。

一方、接触還元法以外の脱硝技術の主なものは吸収法と吸着法がある。

まず吸収法は、NO<sub>x</sub>を酸化し吸収する酸化吸収法とNO<sub>x</sub>を吸収し還元する還元吸収法とがあるが、酸化吸収法は、たとえば次亜塩素酸ナトリ

ウム、過酸化水素、重クロム酸ナトリウム、あるいは過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を含むアルカリ性水溶液で吸収する方法、他には、オゾンあるいは接触酸化などにより酸化した後でアルカリ水溶液で吸収する方法、電子線照射により酸化した後アンモニアと反応させ硝安で捕集する方法などである。また、還元吸収法は、たとえば亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムなどの還元剤を含む水溶液に接触させNO<sub>x</sub>を窒素に還元して除去する方法、他には、NO<sub>x</sub>を鉄の錯塩等で吸収し、共存する亜硫酸ガスで還元しアルカリ水溶液で吸収する方法などである。これらの吸収法はガス量が大きい排ガスの場合NO<sub>x</sub>の濃度が希薄なため吸収効率が悪く、装置が大規模になるし、使用する酸化剤、あるいは還元剤が高価であるため経済上問題があるし、さらに吸収に用いた水溶液の廃水処理、あるいは、副生する硝安の取扱いなどにも配慮する必要がある。また、ガス量が多い排ガスの場合、あるいは移動発生源の場合などは大規模な装置であることが問

題となり、いずれの場合も実用化に至っていない。

つぎに吸着法は、合成ゼオライト、活性炭あるいはイオン交換樹脂などを吸着剤として用い、NO<sub>x</sub>を吸着除去する方法であるが、吸着容量に限界があるため、共存ガスたとえば硫黄化合物、水蒸気などの影響を受け、使用時間とともに除去効率が低下し、吸着剤の交換あるいは昇温等による吸着物の脱離操作、脱離ガスの処理等を必要とすること、かつ一般に排ガス処理能力が小さいために装置が大規模になるなどの問題が多く、プロセスの実用化には至っていない。

以上、いずれの方法でも問題点は多い。

以上述べてきたように燃料希薄状態で運転されるガソリンエンジン等の酸素含有排ガス中のNO<sub>x</sub>除去法は適切な方法がなく、本発明は、上記の点に鑑み、実用的かつ新しい脱硝方法を提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の方法は排ガス中のNO<sub>x</sub>を酸素存在下、触媒と接触させることにより酸化吸収させ、該排

ガスより $\text{NO}_x$ を除去し、触媒の吸収効率が低下した時点で排ガスの通過をとめ、気体状の還元剤を用いて触媒に蓄積された $\text{NO}_x$ を還元除去することにより、触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とする $\text{NO}_x$ 含有ガスから $\text{NO}_x$ を除去する方法である。排ガス中の $\text{NO}_x$ を従来のガス吸着剤を用いて吸着せしめる場合、その吸着機構は単純な物理的吸着であって、吸着平衡のため、残留ガスの $\text{NO}_x$ 濃度に限界があり、また、温度、湿度、共存ガス等の環境条件の変化に強く影響され、 $\text{NO}_x$ の吸着能力が低くなりそのため、大規模な装置を必要とする欠点があった。

本発明の第1の特徴は排ガス中の $\text{NO}_x$ を酸素存在下触媒によって酸化吸収することにある。 $\text{NO}_x$ を触媒によって酸化吸収するために、 $\text{NO}_x$ の吸着能は外部環境条件に比較的影響を受けにくく、かつ極めて希薄な濃度の $\text{NO}_x$ でも吸収除去することが可能である。それ故に従来のガス吸着剤を用いる方法に比べ、小規模な装置で排ガス処理が可能となり経済的に有利である。

あると言える。

以下本発明を詳細に説明する。

具体的な使用例を第1図に示した。

マニホールドから排出された排ガスは酸化触媒に導かれ、一酸化炭素は二酸化炭素に変換し、各種のハイドロカーボンは二酸化炭素と水に変換する。触媒A、触媒B、は窒素酸化物を酸化吸収する触媒であり、並行に配列され、切り換えバルブで排ガスは触媒A、触媒B、いずれかの触媒層に導かれる。

一方の触媒層に一定時間導入されたのちに、切り換えバルブで他方の触媒層に導入される。排ガスが通過してない触媒層は水素発生装置から発生した水素を導入し再生される。

次に、本発明に使用する触媒はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、カルシウム、マグネシウム、ストロンチ

$\text{NO}_x$ の吸収機構については、単なる物理的吸着ではなく、触媒と何らかの型で強く吸着した化学的吸着であると思われる。

本発明の第2の特徴は除去効率の低下した触媒を水素等の気体状還元剤を用いて再生する点にある。

$\text{NO}_x$ を水素等の還元剤を用いて還元する方法については非選択的接触還元法として広く知られている方法であるが、この方法では、酸素が排ガス中に多量に存在した場合、酸素と反応するに十分な還元剤を投入し、 $\text{NO}_x$ を還元するため、還元剤を多量に消費する点、経済的でなく、非選択的接触還元法の使用は酸素が共存しない場合か、あるいは、酸素の濃度を極力低下せしめた場合に限られていた。

本発明の方法では還元剤の消費量は触媒に吸収された $\text{NO}_x$ を還元除去するに必要な量であり極めて少量であるため、経済上非常に有利である。又還元剤の消費量が選択的還元法と同等である点で本発明の方法は選択的接触還元法に属する方法で

ウム、バリウムよりなるアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムよりなるアルカリ金属および貴金属の群から選ばれた少なくとも1種の元素の金属、酸化物または複合酸化物から成る組成物である。

触媒の形状として、ペレット状、パイプ状、板状、格子状、リボン状、波板状、ドーナツ状、その他一体化成形されたもの等を適宜選ぶことができる。又、コーゼライト、ムライトあるいはアルミナ等の格子状の担体および金網、板等の金属基材上に触媒組成物を被覆する触媒調製法も採用できる。

完成した触媒の物性については特に限定はないが、BET比表面積が大きい程好ましい。

本発明の方法が使用される処理の対象となる排ガス組成としては、窒素酸化物( $\text{NO}$ に換算して) 0.01 ~ 6,000ppm、硫黄酸化物( $\text{SO}_2$ に換算して) 0 ~ 2,500ppm、酸素 0.1 ~ 21容積%、炭酸ガス 1 ~ 15容積%および水蒸気 1 ~ 15容積%程度含有するものである。通常のボイラー排ガス、

自動車排ガス、家庭用の暖房器具の排ガスはこの範囲に入るが、特にガス組成を限定しない。次に処理温度は150～800℃、特に200～700℃が好ましく、空間速度は1000～300,000Hr<sup>-1</sup>、特に2,000～100,000Hr<sup>-1</sup>の範囲が好適である。処理能力は特に限定はないが、0.01～10kg/㎡の範囲が好ましい。処理時間は排ガス中のNOx濃度に関係するものであるため特に限定はない。

また、還元剤を用いる処理条件としては排ガスの種類、性状によって異なるが、まず還元剤の種類は水系、アンモニア、一酸化炭素、メタン等の炭化水素等の通常の還元剤を使用できるが、取扱いや2次公害の点で水系が最も好ましい。水系の場合、水の電気分解(メタノールのスチームリフォーム)等で簡単に発生することが可能であるからである。

還元剤の濃度は、特に限定はないが、窒素等の不活性ガスで希釈して用いることもできる。次に還元温度は150～800℃特に200～700℃が好ましく、空間速度は還元剤の濃度に関係するもので

NOx濃度からNOxの浄化率を10分間の積算値で算出した。

該実験に用いたガソリンエンジン及び運転条件、排ガス条件は下記の通りである。

使用エンジン：排気量 2000cc

4サイクル、EFI仕様

運転条件：2500rpm × -200mm Hg一定回転

触媒入口温度：400℃

入口ガス濃度：NOx = 700ppm

空燃費：A/F = 19.0

排出ガス中のNOx濃度は、10分間の平均濃度で100ppmであった。従ってNOx浄化率は約86%であった。

〔発明の効果〕

以上説明したような本発明の窒素酸化物除去方法については、下記に列記するように種々の特徴を有するものである。

- (1) 従来の排ガス浄化システムでは、酸素過剰雰囲気では窒素酸化物の浄化が出来なかったが、本発明の方法により窒素酸化物の処

理があるが、10～100,000Hr<sup>-1</sup>の範囲が好適である。処理時間は特に限定はないが1分～1時間の範囲が好ましい。

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

日本碍子製のコージェライトハニカム((6.6 8インチ×3.18インチ)φ×5.65インチL, 400セル/平方インチ)に、触媒物質としてLaFeO<sub>3</sub>の組成物510gを担持して触媒をえた。

同じものを2個作製し、並列にガソリンエンジンの排気ラインに装着し、10分間隔で交互に排ガスを通過させた。

ガスを通過させていない触媒は、水の電解からえたH<sub>2</sub>ガスをH<sub>2</sub>溜めから毎分2ℓで供給し、酸化吸着したNOxを還元除去した。排出される排ガス中のNOx濃度をケミルミ式分析計で測定した。入口ガス中のNOx濃度と、出口ガス中の

理が可能となった。

さらに、酸化触媒と組合わせることにより、一酸化炭素、炭化水素を除去出来、自動車排ガス規制を満足出来る。

- (2) 処理装置が大規模にならず、経済的である。
- (3) 窒素酸化物の還元剤が少量で処理出来るので経済的である。
- (4) 副生物、廃水が出ないので、2次処理が不要である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の1例を示すブロック図である。

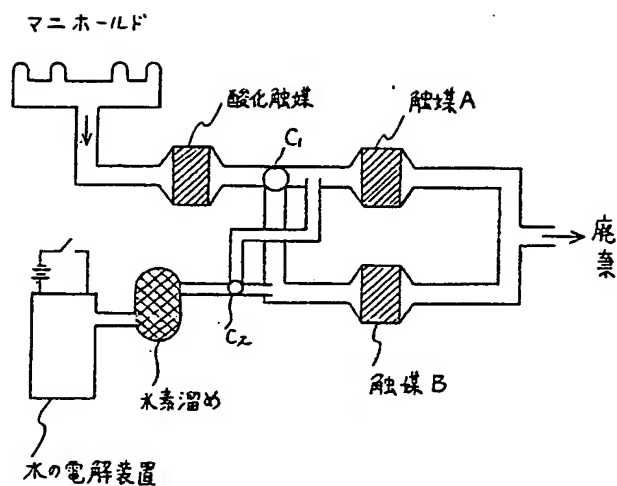
図中C1およびC2はガス流路の切り換えバルブである。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

出願人 山口剛男



第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**